

# GROWTH OF CRYSTAL OF SILICON CARBIDE

Publication number: JP56096799

Publication date: 1981-08-05

Inventor: BETSUPU TATSUROU

Applicant: TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO

Classification:

- international: **C30B11/00; C30B29/36; H01L21/18; C30B11/00; C30B29/10; H01L21/02; (IPC1-7): C30B11/00; C30B29/36; H01L21/18**

- european:

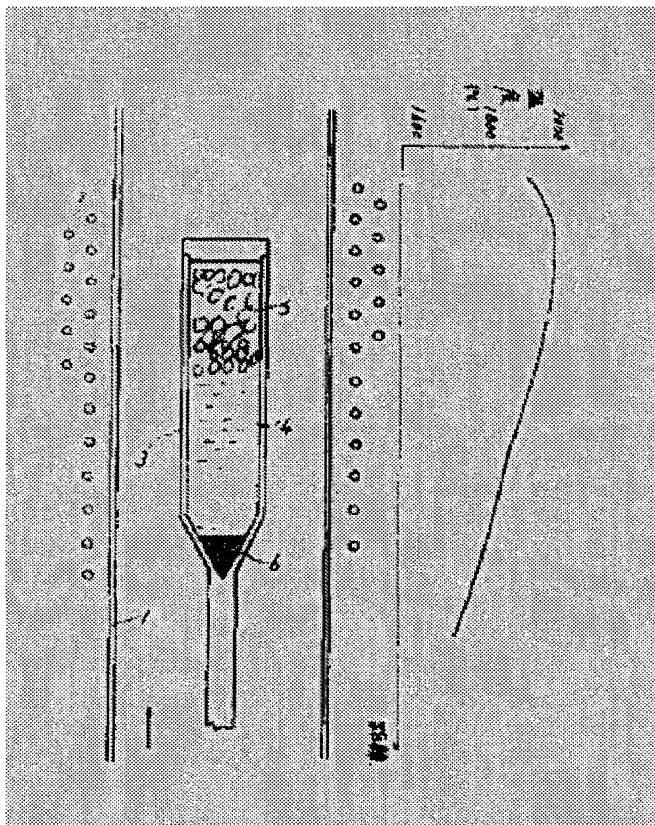
Application number: JP19790173335 19791229

Priority number(s): JP19790173335 19791229

Report a data error here

## Abstract of JP56096799

**PURPOSE:**To make the temperature gradient of the interface of solid and liquid constant and to grow long a crystal of silicon carbide for preparing diodes, etc., by putting the three elements of a solute source, solvent, and the interface of crystal growth under the influence of temperature gradient, using a rare earth element as the solvent. **CONSTITUTION:**The crucible 3 with its big height is charged with Sc, etc. of the group IIIa as the solvent 4, on which the powder material 5 of silicon carbide is floated. The high-frequency coil 2 is arranged on the outside of the reaction tube 1, and the solvent 4 is provided with temperature ingredient in vertical directions. An inert gas is made to flow in the reaction tube from downward to upward, and the temperature of the crucible 3 is raised with the temperature gradient in vertical directions. When the crucible 3 is maintained in this temperature state, the uniform crystal separates out in the low-temperature region of the bottom part of the crucible 3. In the operation, an oversize crystal of silicon carbide with its big length in the growing directions grows by changing the relation of relative position between the crucible 3 and the coil 2 corresponding to the rise of the interface of the crystal growth, or by other method.



⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—96799

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 30 B 29/36  
11/00  
H 01 L 21/18

識別記号

庁内整理番号  
6703—4G  
6703—4G  
6851—5F

⑭ 公開 昭和56年(1981) 8 月 5 日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑮ 炭化ケイ素結晶の成長法

川崎市幸区小向東芝町 1 東京芝  
浦電気株式会社総合研究所内

⑯ 特 願 昭54—173335

⑰ 出 願 人 東京芝浦電気株式会社

⑱ 出 願 昭54(1979)12月29日

川崎市幸区堀川町72番地

⑲ 発 明 者 別府達郎

⑳ 代 理 人 弁理士 井上一男

明 細 書

1. 発明の名称 炭化ケイ素結晶の成長法

2. 特許請求の範囲

縦型炉内に配置され温度勾配を付される縦長の  
坩堝内にⅢ族金属を溶媒として収容し、この溶媒  
中に下部低温領域から炭化ケイ素結晶を成長させ  
る間炭化ケイ素固相が溶媒上方に存在するように  
炭化ケイ素を溶解させ、結晶成長に対応して移動  
する固液界面の温度勾配を一定にして行うことを  
特徴とする炭化ケイ素結晶の成長法

3. 発明の詳細な説明

この発明は例えば炭化ケイ素ダイオード製造に  
際して用いられる炭化ケイ素結晶の成長法に関す  
る。

青色発光ダイオードとして注目されている半導  
体材料には、Ⅱ-VI族化合物半導体の硫化亜鉛 ZnS、  
セレン化亜鉛 ZnSeが、又Ⅲ-V族化合物半導体では  
窒化ガリウム GaNがある。しかしこれ等は、同一  
結晶での p,n 導電型制御を困難にしている点で実  
用化が妨げられている。これ等に対しⅡ-IV族炭化

ケイ素 SiCは p,n 導電型制御を可能にする唯一の  
青色発光ダイオード材料として知られ、実用化を  
妨げている理由は結晶成長困難な点にあることが  
他材料と相違する。

いまこの炭化ケイ素について結晶成長方法を整  
理してみると三様に分けられる。その一法は、炭  
化ケイ素粉末材料からの昇華再結晶による単結晶  
成長法で、レーリー法と呼ばれている方法である。  
この方法では析出結晶気相界面条件が時間的に定  
状でないこと、基板結晶上への析出でないこと等  
から、フレーク状の結晶片のみが得られ、大きさ  
もさしわたしで1~2μmにすぎず、その上形状が  
定まらないために半導体工業用材料には不向きで  
ある。その二法は気相成長法であつて、セノレラ  
ン SiH<sub>4</sub>、プロパン C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>等の材料ガスを高圧域に置  
かれた基板結晶上に導入し、気相から炭化ケイ素  
結晶を析出させる。この法で用いる基板は、レー  
リー法で作られた炭化ケイ素又は炭化ケイ素スパ  
ッタ膜体を収付けたケイ素基板等である。それ故  
基板結晶を別に準備しなければならない点が欠点

である。そしてレーリー法によつたものにはレーリー法の難点がそのままに踏襲され、炭化ケイ素スパッタ膜体使用のものの場合には、膜体とケイ素基板との間にある格子定数不一致が製品気相成長結晶特性を低品位にする。尚炭化ケイ素は結晶多型で知られている。なかでも対称性3Cの立方晶系炭化ケイ素は $\beta$ 型で、禁制帯幅が2.3eVで狭いため青色発光素子材料としては好ましくない。これに対し $\alpha$ 型として分類されている6H、4H型は、それぞれ3.0eV、3.27eVを示し、青色発光ダイオード用材料に同く。しかし、例えば6H型炭化ケイ素を基板結晶として用いたとしても、この基板に成長する気相成長層は $\beta$ 型が多く、6H型晶を得難くする欠点をそなえる。又更に固相気相界面の温度条件を定常にするための制御精度が、長期にわたって持続出来ないことから、成長晶は薄膜状にしか得られない。その三法は溶媒を用いる液相成長法である。例えば、グラフアイト坩堝内のケイ素融液から針状結晶を成長させた例、炭素を含んだケイ素融液に炭化ケイ素単結晶を接触させ

(3)

じての溶質輸送による析出法であるために大型結晶は得られない。そしてこれ等の方法にあつても大型で且つ均一な基板結晶を欠く点は、前述のその二法の気相成長法に於ける時と変らない欠点であり、又成長晶が薄膜状にしか得られない点も同様の欠点である。

この発明は例えは炭化ケイ素青色発光ダイオードを工業的製品にさせる為の基板結晶を得させる炭化ケイ素結晶の成長法を提供するものである。即ちこの発明は縦型炉内に配置され温度勾配を付される成長の坩堝内にIIa族金属を溶媒として収容し、この溶媒中に下部低温領域から炭化ケイ素結晶を成長させる間炭化ケイ素固相が溶媒上方に存在するように炭化ケイ素を溶解させ、結晶成長に対応して移動する固液界面の温度勾配を一定にして行うことを特徴とする炭化ケイ素結晶の成長法にある。

このようなこの発明は、まず希土類金属元素に対する炭化ケイ素の大きい溶解度を利用してなされた。例えばIIa族のスカルジウムSc、イットリウ

(5)

エビタキシャル成長を行わせた例が知られている。これ等の例に於いては、ケイ素中への炭素の溶解度が低いため、成長系をより高温化しなければならない欠点がある。又例えばクロムCr或いは希土類元素のような遷移金属を溶媒とする炭化ケイ素溶液の冷却法によりエビタキシャル成長させるとか、或いは基板結晶上に厚みのある炭化ケイ素の飽和溶液を置き、この溶液に温度勾配を設定するか又は二枚の炭化ケイ素結晶間に薄膜状に溶液を挟み、温度勾配下に置いて溶質移動を行うトラベリングソルベント法(TSM)等がある。冷却法による場合は、溶液を収容した坩堝全体を冷却させるため、固相、液相界面での溶質析出条件が時間的に変化し、仮りに溶質溶解度の大きい溶媒を用いたとしても成長方向に長い人型単結晶成長を得ることは出来ない。基板結晶上の飽和溶液に係る温度勾配法では、結晶成長の期間に溶質の追加供給がないこと及び固液界面温度制御が精度を欠いていることにより大型結晶が得られない。又TSM法も両枚の基板間の薄膜状溶媒を巡

(4)

ムY、プラセオジウムPr、ネオジウムNd、ジスプロジウムDy等に対して炭化ケイ素は、1800℃で40~65モル%溶解し、各金属は何れも炭化ケイ素結晶に対しては溶解度を高くしない。

以下実施例について述べる。この例では例えば第1図に示す結晶成長装置を用い、上方に溶質源の炭化ケイ素粉末材料(5)を浮上させた状態で下方にある炭化ケイ素のスカルジウム溶液(4)に温度勾配を付し、坩堝(3)の下部から大型炭化ケイ素結晶(6)を成長させるものである。ここでこの装置は反応管(1)の外側に高周波コイル(2)を、内側にグラフアイト製の前記坩堝(3)を配置したもので、反応管内には不活性ガスを矢印で示すように下方から上方に流している。坩堝(3)内にはまず例えばIIa族の金属のスカルジウムである溶媒金属を、次いで炭化ケイ素粉末材料(5)を仕込み、この坩堝が第2図に示す温度勾配を上下方向に付された状態をとるよう昇温させる。この温度状態に坩堝を保持することにより、坩堝下部低温領域にほぼ均質な結晶(6)がおおよそ1mm/時間の析出速度で析出する。析

(6)

出晶は直径 10  $\mu$ m、長さ 30  $\mu$ m に達し結晶粒界をとどめているが、結晶系 6H で例えば発光ダイオード用半導体基板に適するものである。この例で温度勾配は固液界面を含む近傍で 25℃/cm であり、又溶媒深さは成長開始時に約 50  $\mu$ m としてある。種結晶は不要であるが、坩堝下部に予じめ配置して行つてもよい。コイル及び坩堝は析出晶と液面の界面温度が凡そ 1800℃ を維持するように相対移動する。この間溶液面上に浮上していた炭化ケイ素は徐々に溶液中にとけこみ成長を同一条件で継続させるための溶質となる。又炭化ケイ素粉末は溶媒金属の溶解度以上に仕込み、溶質の供給源にあて

る。上記実施例では溶媒はスカンジウムを用いているけれども、他の希土類金属元素例えばイットリウムを用いても同様に結晶成長がみられる。但し温度勾配は変更する必要がある。

この方法で得られる炭化ケイ素結晶から切り出した結晶基板を用い、例えばケイ素溶媒使用の炭化ケイ素液相成長法によつてこの基板上にエピタ

キシアル成長を行わせ pn 接合を形成出来る。この接合は溶媒の希土類金属元素に左右されることなく、明るい青色発光素子として動作するものが得られる。基板の導電型は炭化ケイ素溶液中にアルミニウム又は窒素等を加加することで p 又は n 型とすることが出来る。

これを要するにこの発明は溶質源、溶媒、結晶成長界面の三要素が温度勾配下におかれるほか、結晶成長界面即ち液相固相界面の条件を持続するために特に溶媒を希土類元素とし、この溶媒に厚味を設定し、溶質源を溶液上に絶やさないように充分の量をおき、結晶成長界面の上昇に対応させて坩堝とコイルの相対位置関係を移動させる等各要件をととのえることにより成長方向に長いインゴットを得させることを可能にしたものである。

#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、この発明の実施例方法で使用した結晶成長装置の簡略配置図、第 2 図はこの例で坩堝に付された温度勾配曲線図である。

代理人 井堀士 井 上 一 男

(7)

(8)

